

PCT/KR 2004/000483

RO/KR 08.03.2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0019649
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 28일
Date of Application MAR 28, 2003

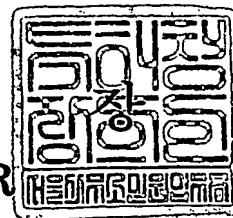
출원인 : 한국에너지기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 12 월 08 일

특 허 청
COMMISSIONER



BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003.03.28
【국제특허분류】	C11C
【발명의 명칭】	바이오디젤유의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Production method of low alkyl ester
【출원인】	
【명칭】	한국에너지기술연구원
【출원인코드】	3-1999-900225-5
【대리인】	
【성명】	황이남
【대리인코드】	9-1998-000610-1
【포괄위임등록번호】	1999-027572-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이진석
【성명의 영문표기】	LEE, Jin Suk
【주민등록번호】	570221-1010611
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 110동 1401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김덕근
【성명의 영문표기】	KIM, Deog Keun
【주민등록번호】	750409-1150212
【우편번호】	305-804
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 148-7 동호빌라 206
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박순철
【성명의 영문표기】	PARK, Soon Chul

【주민등록번호】	560204-2047011		
【우편번호】	132-765		
【주소】	서울특별시 도봉구 방학동 531 신동아 아파트 101동 206호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	이준표		
【성명의 영문표기】	LEE, Joon Pyo		
【주민등록번호】	680201-1382518		
【우편번호】	302-813		
【주소】	대전광역시 서구 관저동 1398 느리울 마을 1208동 1203호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	김성현		
【성명의 영문표기】	KIM, Sung Hyun		
【주민등록번호】	761225-1329118		
【우편번호】	305-804		
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 138-13 공간빌라 203호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	이근후		
【성명의 영문표기】	LEE, Keun Hoo		
【주민등록번호】	630131-1683117		
【우편번호】	156-050		
【주소】	서울특별시 동작구 노량진동 신동아 리버파크 702동 2506호		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 황이남 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	8	면	8,000 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	10	항	429,000 원

1020030019649

출력 일자: 2003/12/13

【합계】	466,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	233,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 바이오디젤유의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 종래 유지 및 알콜을 반응물로 하고 이 반응물을 촉매존재하에서 반응시켜 바이오디젤유인 에스테르 물질을 생성함에 있어서, 생성물인 에스테르를 반응물에 첨가하여 반응물의 에스테르화 반응을 촉진시켜 생산성 및 수율을 향상시킬 수 있는 바이오디젤유의 제조방법 및 이러한 방법에 의해 제조한 바이오디젤유의 제공을 목적으로 한다.

본 발명의 바이오디젤유의 제조방법은 반응물인 유지와 알콜은 1:3~1:9의 몰비로 첨가하고, 촉매는 유지중량에 대해 0.3~2.0% 첨가하고, 에스테르물질은 유지중량에 대해 1~30%를 반응물에 첨가하여 40~80℃에서 0.1~2시간 동안 에스테르화 반응시킨다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

바이오디젤유의 제조방법{Production method of low alkyl ester}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일예로서 PFR 공정을 이용한 바이오디젤유의 제조공정도이다.

도 2는 실시예 1의 메틸에스테르 첨가구에 있어서 반응시간에 따른 반응진행을 나타낸 사진이다.

도 3은 실시예 1의 대조구에 있어서 반응시간에 따른 반응진행을 나타낸 사진이다.

도 4는 실시예 1의 첨가구 및 대조구의 메틸에스테르 생성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 2의 첨가구 및 대조구의 메틸에스테르 생성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 3의 첨가구 및 대조구의 메틸에스테르 생성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 4의 첨가구 및 대조구의 메틸에스테르 생성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 5의 첨가구 및 대조구의 메틸에스테르 생성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 6의 첨가구 및 대조구의 메틸에스테르 생성을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- 0> 본 발명은 바이오디젤유의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 유지 및 알콜의 반응물질을 촉매 존재하에서 반응시켜 바이오디젤유의 제조에 있어서, 에스테르물질을 반응물에 첨가하여 에스테르화 반응을 촉진시키는 것을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법에 관한 것이다.
- 11> 산업이 발전함에 따라 디젤엔진을 포함하는 산업기계들과 전세계적으로 차량의 생산이 증가되어 이들의 원료로 사용되고 있는 디젤유에 대한 소비도 증가하고 있다. 디젤유는 원유로부터 얻어지는 여러 가지 연료 중에서 가격이 저렴하여 비용적 측면에서는 장점을 가지는 반면 다른 연료에 비해 연소 후 대기오염이 많이 발생하는 문제가 있다.
- 12> 이러한 문제점을 해결하기 위해 디젤유와 물성이 유사하며, 대기오염을 방지할 수 있는 대체 연료에 대한 다각적인 연구가 이루어지고 있다. 이러한 연구의 결과로 디젤유와 물성이 비슷하면서도 대기오염 발생을 현저히 감소할 수 있는 바이오디젤유에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.
- 13> 바이오디젤유는 식물성 기름, 동물성 지방 및 폐식용유와 같은 재생가능한 유지를 산성 촉매 또는 염기성 촉매 존재 하에서 알콜과 반응시켜 생성하는 에스테르화 기름이다.
- 14> 바이오디젤유는 디젤엔진의 원료인 경유와 물성이 유사하여, 경유와 혼합하여 사용하거나 또는 경유를 대체하여 디젤엔진에 사용할 수 있다.

➤ 본원발명과 관련된 선행기술로는 미국특허 제 5,514,820호에 알콜, 오일/지방 및 액상촉매로부터 저알킬에스테르를 생산하는 연속식 처리공정에 대한 내용이 있다. 이 미국특허는 알콜과 미리 가열 전처리를 한 오일/지방을 혼합하고 촉매용액을 첨가하여 혼합시킨 다음 관형반응기에서 반응시켜 글리세롤과 에스테르 생성물을 얻는다. 그런 다음 생성물에서 글리세롤을 분리하여 제거하고 알콜과 촉매용액을 재차 혼합하여 다시 관형반응기에서 반응시켜 에스테르와 글리세롤을 얻고 에스테르와 글리세롤을 분리하여 저알킬에스테르를 생산하는 2단계에 의한 연속식 공정에 대한 내용이다.

6> 그러나 미국특허공보의 특허내용은 서로 용이하게 섞이지 않는 알콜과 오일/지방의 반응을 유도하기 위하여 관형반응기의 길이가 매우 길어야한다. 또한 잘 섞이지 않는 알콜과 오일/지방의 반응속도를 향상시키기 위해 알콜과 오일/지방의 흐름을 층류(laminar flow)가 아닌 난류흐름(turbulent flow)을 유지하도록 레이놀드수가 10,000 이상이 되게끔 관형반응기의 길이가 길어야 하는 문제가 있다. 그리고 저알킬에스테르의 수율을 높이기 위하여 2단계 반응을 사용하고 있다. 결과적으로 저알킬에스테르의 수율을 높이기 위해 관형반응기의 크기를 크게 크거나 관형반응기의 길이가 길어지므로 반응시스템의 크기가 커져 생산비용이 많이 소요되는 단점이 있다.

17> 본원발명과 관련된 또 다른 선행기술로는 캐나다 공개특허 2,131,654(1996/03/09)호에 지방산글리세리드와 알콜을 촉매 및 보조용매 존재하에서 반응시키는 저알킬지방산에스테르 생산공정에 대한 내용이 있다.

18> 캐나다 특허에서 반응물인 지방산글리세리드와 알콜은 상기의 미국특허공보에서 언급한 바와 같이 서로 잘 섞이지 않아 서로 접촉하고 있는 계면이 적다. 지방산글리세리드와 알콜은 주로 이들의 계면에서 반응이 진행되는데 반응물의 접촉계면이 적어 반응속도가 느리다. 따라

서 지방산글리세리드와 알콜의 접촉제면을 증가시켜 반응속도를 증가시키기 위해 테트라히드로퓨란(THF)과 1,4-디옥산과 같은 보조용매를 반응물에 첨가하여 액상혼합을 유도하고 있다. 그러나 캐나다 특허에서는 반응이 끝나면 생성물로부터 보조용매를 분리하여야 하므로 보조용매 분리장치와 이를 가동하기 위한 비용이 추가적으로 소요되어 경제성이 낮은 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 9> 본 발명은 종래 선행기술의 문제점을 해결하기 위해 노력하던중 알콜과 오일 및 지방과 같은 유지를 반응시킬 때 알콜과 유지의 반응물이 서서히 반응하다가 어느 일정한 농도로 생성물이 생성되면 반응속도가 급격히 증가하여 반응이 완료함을 알게되었다. 본 발명자는 이러한 현상으로부터 알콜과 유지의 반응물에 알콜과 유지의 생성물을 일정 농도 이상 첨가하면 알콜과 유지의 두 개 액상이 하나의 액상으로 혼합되면서 반응속도가 급격히 증가하여 빠른 시간내에 에스테르를 생성할 수 있음을 알게 되었다.
- 20> 따라서 본 발명은 종래 유지 및 알콜을 반응물로 하고 이 반응물을 촉매존재하에서 반응시켜 바이오디젤유인 에스테르 물질을 생성함에 있어서, 생성물인 에스테르를 반응물에 첨가하여 알콜과 유지의 두 개 액상이 하나의 액상으로 혼합됨으로써 반응물의 에스테르화 반응을 촉진시켜 생산성 및 수율을 향상시킬 수 있는 바이오디젤유의 제조방법 및 이러한 방법에 의해 제조한 바이오디젤유의 제공을 목적으로 한다.
- 21> 본 발명은 바이오디젤유의 제조시 회분식반응기(batch reactor)를 이용하는 경우 유지, 알콜, 촉매 및 유지와 알콜의 반응에 의해 생성시킬 수 있는 에스테르 물질을 반응기에 첨가하

여 유지와 알콜의 혼합속도 및 반응속도를 증가시켜 종래의 에스테르 생성보다 빠른 시간내에 생성물을 얻을 수 있다.

22> 한편 본 발명은 바이오디젤유 제조시 관형반응기(PFR)와 연속교반탱크반응기(CSTR)와 같은 연속공정에서도 이용할 수 있다.

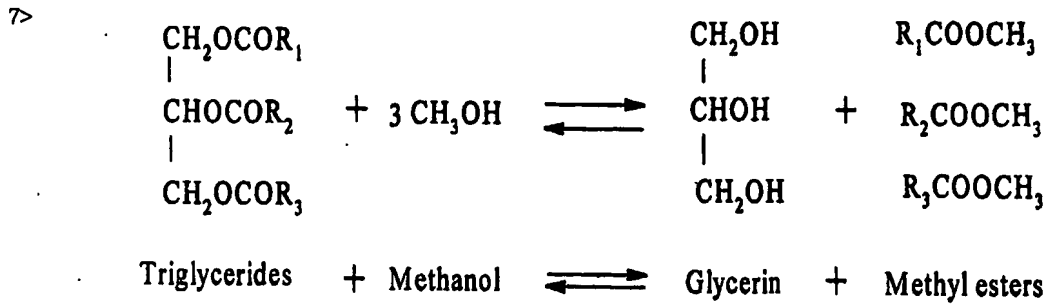
23> 본 발명에서는 관형반응기를 사용하여 바이오디젤유의 생산시 바이오디젤유의 최초 생성은 회분식반응기와 같은 방법으로 에스테르 생성물을 얻는다. 이렇게 얻은 생성물의 일부를 환류시켜 반응물에 첨가하여 관형반응기에서 반응시켜 계속적으로 에스테르 생성물을 얻을 수 있다.

24> 연속공정을 이용한 바이오디젤유 생산시 본 발명에서는 반응물의 농도를 최적 반응조건에 유지하기 쉬운 관형반응기가 유리하나 연속교반탱크반응기를 이용하여 바이오디젤유를 생산할 수도 있다.

【발명의 구성 및 작용】

25> 본 발명은 유지 및 알콜을 반응물로 하고 이 반응물을 촉매 존재하에서 반응시켜 바이오디젤유를 제조함에 있어서, 에스테르물질은 반응물에 첨가하여 에스테르화 반응을 촉진시켜 바이오디젤유를 제조한다.

26> 유지와 알콜로서 메탄올이 촉매 존재하에서 반응하면 하기의 반응식과 같이 에스테르물질인 바이오디젤유와 글리세린이 생성된다.



18> 상기 반응식에서 R₁ 내지 R₃는 탄소수가 C₁₂~C₂₄인 알킬기이다.

19> 반응물로부터 생성물을 얻기 위해서는 반응물의 반응속도가 빨라야 하며 반응속도가 빠르기 위해서는 반응물들끼리 하나의 액상으로 균일한 혼합이 이루어져야 한다. 그런데 위의 반응식에서 유지와 메탄올은 각각 비극성과 극성의 다른 특성을 가짐으로써 잘 섞이지 않는다.

30> 본 발명에서는 비극성과 극성의 서로 다른 특성을 가지는 유지와 알콜에 에스테르물질을 첨가하여 알콜과 유지의 두 개 액상이 하나의 액상으로 혼합이 쉽게 이루어짐으로써 반응속도를 증가시킬 수 있다.

31> 본 발명에서 반응물의 에스테르화 반응을 촉진시키기 위해서 반응물에 첨가하는 에스테르물질은 소정의 함량, 보다 좋게는 유지 중량에 대해 1~30%를 첨가하여 유지와 알콜을 하나의 액상으로 혼합시킴으로써 에스테르화 반응을 촉진시키는 것이 바람직하다.

32> 이러한 에스테르물질은 반응물중 알콜의 알킬기에 의하여 결정되며 이러한 에스테르물질의 일례로서 본 발명에서는 메틸에스테르, 에틸에스테르, 프로필에스테르, 부틸에스테르 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

33> 본 발명의 바이오디젤유 제조에 있어서, 바이오디젤유의 제조 공정은 회분식반응기(batch reactor), 관형반응기(plug flow reactor, PFR), 연속교반탱크반응기(continuous stirred tank reactor, CSTR) 등을 이용한 회분식공정 및 연속식공정을 사용할 수 있다. 이러

한 회분식공정 및 연속식공정 중에서 본 발명은 생성물의 생산성이 우수하고, 반응물의 최적 반응조건을 유지하기 쉬운 PFR 공정을 사용하는 것이 바람직하다.

- 4> PFR을 이용하여 본 발명의 바이오디젤유의 제조하는 공정의 일예를 도 1에 나타내고 있다. 도 1에서처럼 반응물인 유지와 알콜을 믹싱기(2)에 첨가하고 촉매 존재하에서 관형반응기(3)에서 반응시킨다. 반응이 완료되면 생성물로부터 글리세롤을 분리기(4)에서 분리하고 에스테르물질은 따로 보관소(5)로 이동시켜 에스테르물질을 얻는다. 한편 보관소(5)의 에스테르물질은 소정의 함량을 환류시켜 믹싱기(2)에 첨가함으로써 유지와 알콜을 하나의 액상으로 혼합시킨다.
- 35> 이러한 과정이 계속해서 진행함으로써 유지와 알콜의 반응에 의해 에스테르물질인 바이오디젤유를 얻을 수 있다.
- 36> 한편 도 1에서 유지와 알콜의 반응성 향상을 위해 유지는 가열기(1)에서 미리 예열시킨 후 알콜과 혼합시키는 것이 바람직하다. 그리고 유지와 알콜의 반응에 의해 생성된 에스테르물질을 환류시켜 믹싱기(2)에 첨가함으로써 유지와 알콜의 혼합 및 반응으로부터 에스테르물질인 바이오디젤유를 얻을 수 있다.
- 37> 본 발명에서 회분식반응기를 이용하는 공정의 경우 바이오디젤유의 제조시 필요한 경우 계속적으로 에스테르물질을 첨가하여 알콜 및 유지 반응물을 하나의 액상으로 혼합시킴으로써 반응물의 반응속도를 증가시켜 생성물의 생수를 촉진할 수 있다.
- 38> 한편 PFR 또는 CSTR을 이용한 연속공정에서는 바이오디젤유의 제조시 최초의 반응에서만 에스테르물질을 전술한 수치로 첨가한다. 그 이후의 에스테르물질은 유지와 알콜의 반응에 의해 생성된 에스테르 물질의 일부, 보다 바람직하게는 반응물인 유지 중량에 대해 1~30%를 환

류시켜 반응물에 첨가한다. 이렇게 반응물에 첨가된 에스테르물질은 유지와 알콜이 잘 반응할 수 있는 액상혼합을 유도함으로써 에스테르화 반응을 촉진시켜 바이오디젤유의 생산성을 향상시킬 수 있다.

- 9> 본 발명에서는 PFR을 이용하여 바이오디젤유의 제조시 반응물에 첨가되는 에스테르물질에 의해 유지와 알콜의 액상혼합이 잘 이루어져 유지와 알콜의 반응속도를 증가하기 때문에 짧은 길이의 관형반응기를 사용할 수 있다. 또한 2단 반응을 위해 반응시스템을 크게 할 필요가 없으며, 유지와 알콜을 난류로 만들기 위해 관형반응기의 길이를 증가시킬 필요가 없다.
- 10> 본 발명의 바이오디젤유 제조에 있어서 주재료인 유지는 통상의 식물성 유지, 동물성 유지 및 재생 유지를 사용할 수 있다. 이러한 식물성 유지 및 동물성 유지 및 재생 유지의 일례로서 본 발명에서는 유지는 대두유, 옥수수유, 평지유, 아마인유, 해바라기유, 양귀비유, 호두유, 땅콩류, 면실유, 미강유, 동백유, 피마자유, 올리브유, 우지(牛脂), 돈지(豚脂), 양지(羊脂), 어유(魚油), 경유(鯨油), 폐식용유 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- 41> 본 발명에서 유지와 직접적으로 반응하는 물질인 알콜은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 중에서 선택된 어느 하나이거나 또는 둘 이상이 균일한 비로 혼합된 혼합물을 사용할 수 있다.
- 42> 본 발명의 바이오디젤유의 제조에 있어서, 반응물인 유지와 알콜은 1:3~1:9의 몰비로 첨가하고, 촉매는 유지중량에 대해 0.3~2.0% 첨가한다. 또한 에스테르물질은 유지중량에 대해 1~30%를 반응물에 첨가하여 40~80℃에서 0.1~2시간 동안 에스테르화 반응시킨다.

- ▶ 본 발명에서 다양한 반응온도, 반응시간, 유지와 알콜의 반응몰비, 촉매의 첨가량 및 에스테르물질의 첨가량으로 바이오디젤유를 제조한바 전술한 조건으로 바이오디젤유를 제조시 바이오디젤유의 생산성 및 수율이 좋으므로 본 발명은 위와 같은 조건으로 실시하는 것이 바람직하다.
- 4> 본 발명에서 촉매는 황산, MR(Macro-reticular) 구조의 강산성 양이온교환수지($-SO_3^- \cdot H^+$ 관능기 포함), 강산성 이온교환 수지인 Amberyst-15(Rohm&Haas Inc, USA) 중에서 선택된 어느 하나의 산성촉매를 사용하거나 또는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 나트륨메틸레이트($NaOCH_3$) 중에서 선택된 어느 하나의 염기성 촉매를 사용할 수 있다.
- 15> 또한 고체 염기촉매로서 특허출원 제2002-0081344호에서 언급한 $Na/NaOH/\gamma-Al_2O_3$, $Cs_xO/\gamma-Al_2O_3$ 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- 16> 상기 고체 염기촉매에서 x는 0.1~2의 수치를 가진다.
- 17> 본 발명에서 유지와 알콜의 에스테르화 반응이 종료되면 공지의 방법으로 촉매를 회수한다. 일례로 불균질계 고체 염기촉매를 사용한 경우 원심분리기를 이용하여 촉매를 회수한다. 촉매를 회수한 후 에스테르화 반응에 의해 생성된 글리세린과 에스테르 화합물은 소정의 시간 동안 정지하면 일정한 경계층을 형성한다. 이 경계층을 중심으로 경계층의 상부에는 에스테르 물질이 모이고, 하부에는 글리세린으로 나누어진다. 이때 글리세린과 에스테르 화합물을 분리한다. 글리세린과 에스테르 화합물을 분리한 다음 에스테르 화합물은 상기에서 언급한 바와 같

이 환류시켜 반응물에 첨가한다. 그리고, 얻어진 에스테르 물질은 혹시라도 포함되어 있을지 모르는 알콜을 제거하기 위해 증류를 실시하면 고순도의 에스테르 화합물을 얻을 수 있다.

8> 한편 본 발명은 위와 같은 방법에 의해 제조한 바이오디젤유를 포함한다.

19> 이하 본 발명을 다음의 실시예에 의하여 설명하고자 한다. 그러나 이들은 본 발명의 일 예로서 이들에 의해 본원발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

50> <실시예 1>

51> (1)메틸에스테르 첨가구

52> 대두유(refined soybean oil) 1450g을 배치반응기(batch reactor)에 넣고 이를 75℃에서 30분 동안 예열하였다. 예열이 끝나면 메탄올 212.8g, 대두유 중량 대비 1%의 수산화칼륨(17.0g, 85% assay KOH) 및 대두유 중량 대비 5%의 메틸에스테르를 반응기에 첨가하고 80rpm의 교반속도로 반응시킨바 교반을 시작한지 5분 후 반응이 완결되었다.

53> 반응시간에 따른 반응진행을 도 1에 나타내었다.

54> (2)대조구

55> 대두유 1450g을 배치반응기에 넣고 이를 75℃에서 30분 동안 예열하였다. 예열이 끝나면 반응기에 메탄올 212.8g, 수산화칼륨을 대두유 중량대비 1wt%(17.0g, 85% assay KOH) 첨가하고 80rpm의 낮은 교반속도로 반응시킨바 교반을 시작한지 40분 후에 반응이 완결되었다.

56> 반응시간에 따른 반응진행을 도 2에 나타내었다.

- 57> 도 2에서처럼 메틸에스테르를 오일중량 대비 5% 첨가한 실시예1의 경우 바로 대두유와 메탄올의 경계층이 형성되고 반응의 진행이 원활해지면서 5분 이내에 반응이 종료되었다.
- 58> 이에 반해 대조구는 대두유와 메탄올은 극성이 서로 달라 서로 혼화되지 않고 메탄올이 상층에, 대두유가 하층에 존재하여 10분간에 걸쳐 대두유와 메탄올의 충분리가 발생하였다. 계속적인 교반으로 인해 이러한 충분리가 점차적으로 없어졌으나 실시예 1과 같이 반응의 진행이 원활히 일어나지 않아 대두유와 메탄올의 충분리 발생 후 30분 동안 반응이 진행된 후에야 반응이 종료됨을 확인하였다(도 3 참조).
- 59> 한편 메틸에스테르 첨가구 및 대조구에 대하여 25분까지의 반응시간에 대한 메틸에스테르의 수율을 측정하고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서처럼 반응시간 5분 후 메틸에스테르 첨가구는 대조구에 비해 월등히 많은 메틸에스테르를 얻을 수 있어 보다 적은 시간에 더 많은 바이오디젤유를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.
- 60> 실시예1에서는 비록 배치반응기를 이용하여 바이오디젤유를 제조하였으나 통상적으로 배치반응기와 PFR이 동일한 반응속도(reaction kinetics) 가지므로 PFR에도 적용하여도 유사한 결과를 얻을 수 있으리라 사료된다.
- 61> <실시예 2>
- 62> (1)5% ME 첨가구
- 63> 대두유 200g, 메탄올 29.4g(메탄올:대두유 몰비 4:1), 대두유 중량 대비 1%의 수산화칼륨 및 대두유 중량 대비 5%의 메틸에스테르를 배치반응기에 첨가하고 80℃의 온도, 50rpm 교반 속도로 30분간 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테를 제조하였다.

4> (2)10% ME 첨가구

5> 대두유 200g, 메탄올 29.4g(메탄올:대두유 몰비 4:1), 대두유 중량 대비 1%의 수산화칼륨 및 대두유 중량 대비 10%의 메틸에스테르를 배치반응기에 첨가하고 80℃의 온도, 50rpm 교반속도로 30분간 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테르를 제조하였다.

36> (3)대조구

37> 대두유 200g, 메탄올 29.4g(메탄올:대두유 몰비 4:1), 대두유 중량 대비 1%의 수산화칼륨을 배치반응기에 첨가하고 80℃의 온도, 50rpm 교반속도로 30분간 반응시켜 메틸에스테르를 제조하였다.

38> 5% ME 첨가구, 10% ME 첨가구 및 대조구에 대하여 메틸에스테르 전환율을 도 5에 나타내었다.

69> 도 5에처럼 메틸에스테르를 첨가한 5% ME 첨가구와 10% ME 첨가구는 교반을 실시한지 5분 안에 80% 이상의 메틸에스테르 함량을 얻을 수 있었다. 그러나 메틸에스테르를 첨가하지 않은 대조구의 경우 20분간 반응후에도 80%의 메틸에스테르 전환율에 미치지 못하였다.

70> <실시예 3>

71> (1)메틸에스테르 첨가구(1% ME, 3% ME, 5% ME, 10% ME, 20% ME)

72> 대두유 1450g을 반응기에 첨가하고 75℃에서 30분 동안 예열하였다. 예열 후 메탄올 212.8g(메탄올:오일 몰비 4:1), 대두유 중량 대비 1%의 수산화칼륨(85% assay KOH) 및 대두유 중량 대비 1%, 3%, 5%, 10%, 20%의 메틸에스테르를 각각 반응기에 첨가하고 80rpm의 교반속도로 60분간 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테르를 제조하였다.

3> (2)대조구

- 4> 대두유 1450g을 반응기에 첨가하고 75℃에서 30분 동안 예열하였다. 예열 후 메탄올 212.8g, 대두유 중량 대비 1wt%의 수산화나트륨(85% assay KOH)을 반응기에 첨가하고 80rpm의 교반속도로 60분간 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테르를 제조하였다.
- 5> 상기 각각의 메틸에스테르 첨가구 및 대조구에 의한 메틸에스테르 생성량을 도 6에 나타내었다.
- 6> 도 6에서처럼 메틸에스테르를 첨가한 첨가구가 대조구에 비해 모두 더 큰 초기 반응속도를 가짐을 알 수 있다. 따라서 메틸에스테르를 첨가구가 대조구에 비해 보다 적은 시간에 많은 양의 바이오디젤유(메틸에스테르 함량/반응시간)를 얻을 수 있었다.

77> <실시예 4>

78> (1)대조구

- 79> 유리지방산인 올레익산(oleic acid) 5%를 함유한 대두유 200g, 메탄올 17.6g, 촉매로서 강산성 이온교환수지인 Amberyst-15(Rohm&Haas Inc, USA) 40g을 반응기에 첨가하고 80℃에서 200rpm의 교반속도로 60분간 반응시켜 유리지방산을 바이오디젤유인 메틸에스테르로 제조하였다.

80> (2)메틸에스테르 첨가구

- 81> 상기 대조구의 반응조건에서 대두유 중량 대비 10%, 20%의 메틸에스테르를 각각 첨가하는 것을 제외하고는 대조구와 동일한 조건으로 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테르를 제조하였다.

2> 위의 대조구 및 메틸에스테르 첨가구의 반응에 의해 메틸에스테르의 생성 척도로서 올레익산이 메탄올과의 산촉매 에스테르화 반응에 의해 올레익산의 제거정도를 측정하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

3> 도 7에서처럼 메틸에스테르를 대두유 중량 대비 10%, 20% 첨가한 첨가구가 메틸에스테르를 첨가하지 않은 대조구에 비해 보다 우수한 반응효율을 나타냄을 알 수 있었다.

4> <실시예 5>

5> (1)대조구

6> 유리지방산 6%를 함유한 라면공장 폐식용유(Degummedcrude palm oil) 200g, 메탄올 17.6g, 촉매 Amberlyst-15 40g를 첨가하여 80℃에서 200rpm의 교반속도로 60분간 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테르를 제조하였다.

7> 상기에서 폐식용유는 수회 여과하여 액체성분을 제외한 부유물질을 제거한 것을 사용하였다.

8> (2)메틸에스테르 첨가구

9> 상기 대조구의 반응조건에서 대두유 중량 대비 10%, 20%의 메틸에스테르를 각각 첨가하는 것을 제외하고는 대조구와 동일한 조건으로 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테르를 제조하였다.

10> 위의 대조구 및 메틸에스테르 첨가구의 반응에 의해 메틸에스테르의 생성 척도로서 유리지방산이 메탄올과의 산촉매 에스테르화 반응에 의해 유리지방산의 제거정도를 측정하고 그 결과를 도 8에 나타내었다.

1> 도 8에서처럼 메틸에스테르를 대두유 중량 대비 10%, 20% 첨가한 첨가구가 메틸에스테르를 첨가하지 않은 대조구에 비해 보다 우수한 반응효율을 나타냄을 알 수 있었다. 실시예 4에서는 정제된 맑은 대두유에 유리지방산인 올레익산이 혼합된 것이나 실시예 5의 경우 유리지방산 함량이 높은 폐식용유 임에도 우수한 유리 지방산 제거효율을 보였다.

2> <실시예 6>

3> (1)메틸에스테르 첨가구

4> 유채유(Degummed crude rapeseed oil) 1450g, 메탄올 212.8g(메탄올:유채유 몰비 4:1), 유채유 중량 대비 1%의 수산화칼륨(85% assay KOH), 유채유 중량 대비 10%, 20%의 메틸에스테르를 각각 반응기에 첨가하였다.

5> 온도 75℃, 압력 2.0kg/cm²(air gauge pressure), 교반속도 100rpm으로 40분 동안 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테르를 제조하였다.

6> (2)대조구

7> 유채유(Degummed crude rapeseed oil) 1450g, 메탄올 212.8g(메탄올:유채유 몰비 4:1), 유채유 중량 대비 1%의 수산화칼륨(85% assay KOH)를 반응기에 첨가하고 온도 75℃, 압력 2.0kg/cm²(air gauge pressure), 교반속도 100rpm으로 40분 동안 반응시켜 바이오디젤유인 메틸에스테르를 제조하였다.

- 98> 도 9에 첨가구 및 대조구의 에스테르화 전환율을 나타내었다. 도 9에서처럼 유채유 중량 대비 10%, 20%의 메틸에스테르를 첨가한 첨가구가 대조구의 경우 보다 우수한 에스테르화 전환율을 보였다.

【발명의 효과】

- 99> 상기 실시예의 결과에서처럼 본 발명에 의해 에스테르물질을 반응물에 첨가하여 반응물을 하나의 액상으로 혼합시킨 다음 반응시켜 제조한 바이오디젤유는 종래의 바이오디젤유 제조 보다 짧은 시간에 많은 양을 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- 00> 상기 실시예에서는 비록 회분식반응기를 이용하여 바이오디젤유를 제조하였으나 반응속도 면에서는 PFR과 회분식반응기는 별다른 차이가 없으므로 PFR에 적용하여도 유사한 결과를 얻을 수 있다. 즉, PFR 공정을 이용하여 바이오디젤유를 제조시 상기 실시예처럼 반응물에 에스테르물질을 첨가하면 반응물을 하나의 액상으로 혼합되면서 반응속도가 급격히 증가하므로 PFR 반응기의 길이를 획기적으로 감소시킬 수 있어 생산설비의 공간적 감소 및 비용절감에도 일조할 수 있다.
- 01> 한편 알콜과 유지의 반응물에 의한 생성물을 반응물에 환류시킴으로써 계속적으로 반응속도를 향상시킬 수 있어 바이오디젤유의 생산성 및 수율을 향상시킬 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

유지 및 알콜을 촉매 존재하에서 반응시켜 바이오디젤유를 제조함에 있어서,

에스테르물질을 반응물에 첨가하여 에스테르화 반응을 촉진시키는 것을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 유지는 대두유, 옥수수유, 평지유, 아마인유, 해바라기유, 양귀비유, 호두유, 땅콩류, 면실유, 미강유, 동백유, 피마자유, 올리브유, 우지(牛脂), 돈지(豚脂), 양지(羊脂), 어유(魚油), 경유(鯨油), 폐식용유 중에서 선택된 어느 하나 임을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 알콜은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 중에서 선택된 어느 하나이거나 또는 둘 이상의 혼합물임을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 유지와 알콜을 1:3~1:9의 몰비로 반응시킴을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 촉매는 유지중량에 대해 0.3~2.0% 첨가하는 것을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 에스테르물질은 메틸에스테르, 에틸에스테르, 부틸에스테르, 프로필에스테르 중에서 선택된 어느 하나를 유지중량에 대해 1~30% 첨가하여 유지와 알콜을 하나의 액상으로 혼합시키는 것을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 유지와 알콜을 촉매와 에스테르물질 존재하에서 40~80℃에서 0.1~2 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 유지와 알콜의 에스테르화 반응에 의해 생성된 에스테르 물질을 유지중량에 대해 1~30%를 환류시켜 반응물에 첨가하여 유지와 알콜을 하나의 액상으로 혼합시킴으로써 반응속도를 촉진하는 것을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

【청구항 9】

제 1항에 있어서, 촉매는 황산, MR(Macro-reticular) 구조의 강산성 양이온교환수지($-\text{SO}_3^- \cdot \text{H}^+$ 관능기 포함), 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 나트륨메틸레이트(NaOCH_3), $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_x\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 중에서 선택된 어느 하나 임을 특징으로 하는 바이오디젤유의 제조방법.

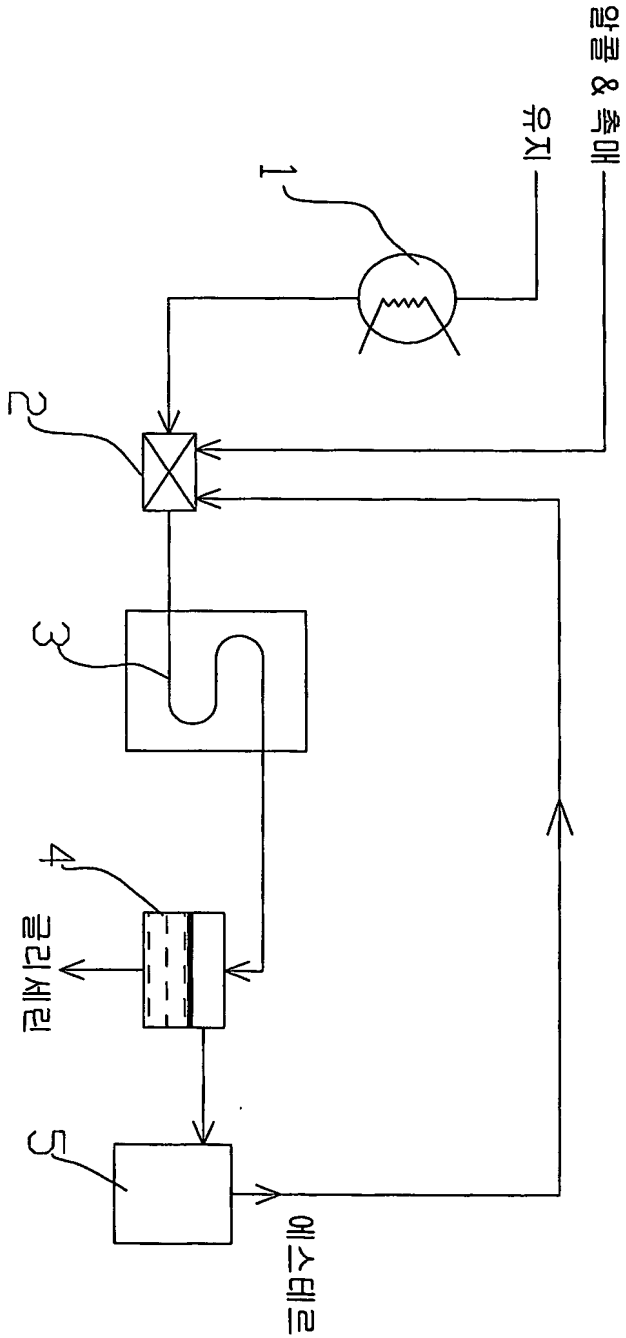
상기에서 x 는 0.1~2의 수치를 가진다.

【청구항 10】

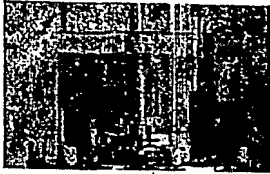
특허청구범위 제1항의 방법에 의해 제조한 바이오디젤유.

【도면】

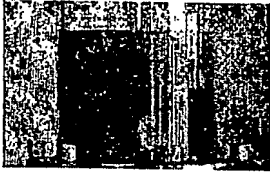
【도 1】



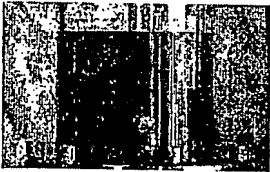
【도 2】



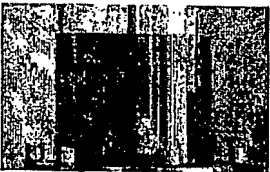
< 메틸에스테르 0%, 0분 >



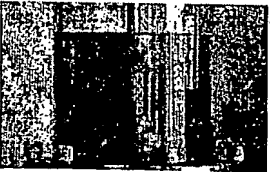
< 메틸에스테르 0%, 9분 >



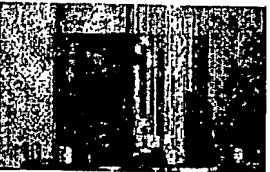
< 메틸에스테르 0%, 10분 >



< 메틸에스테르 0%, 12.5분 >

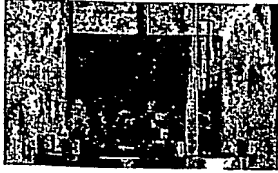


< 메틸에스테르 0%, 20분 >

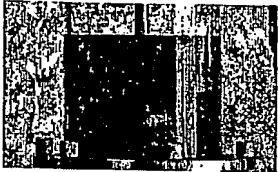


< 메틸에스테르 0%, 40분 >

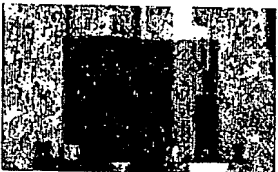
【도 3】



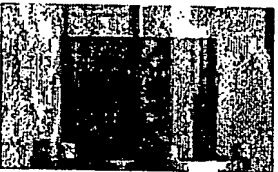
< 메탈에스테르 5%, 0분 >



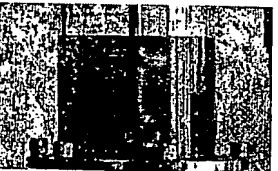
< 메탈에스테르 5%, 0.5분 >



< 메탈에스테르 5%, 1분 >



< 메탈에스테르 5%, 1.5분 >

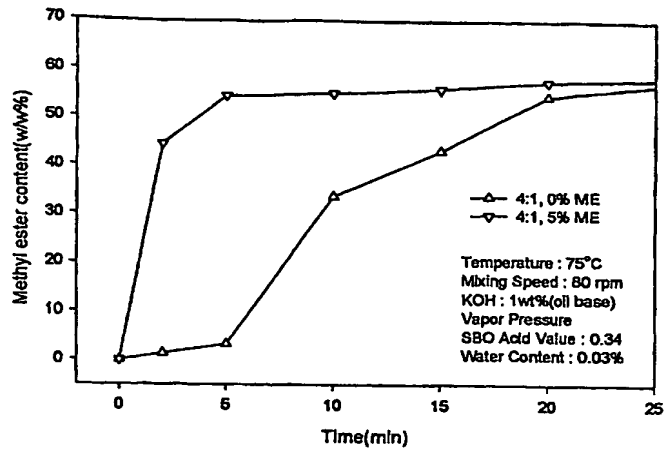


< 메탈에스테르 5%, 2분 >

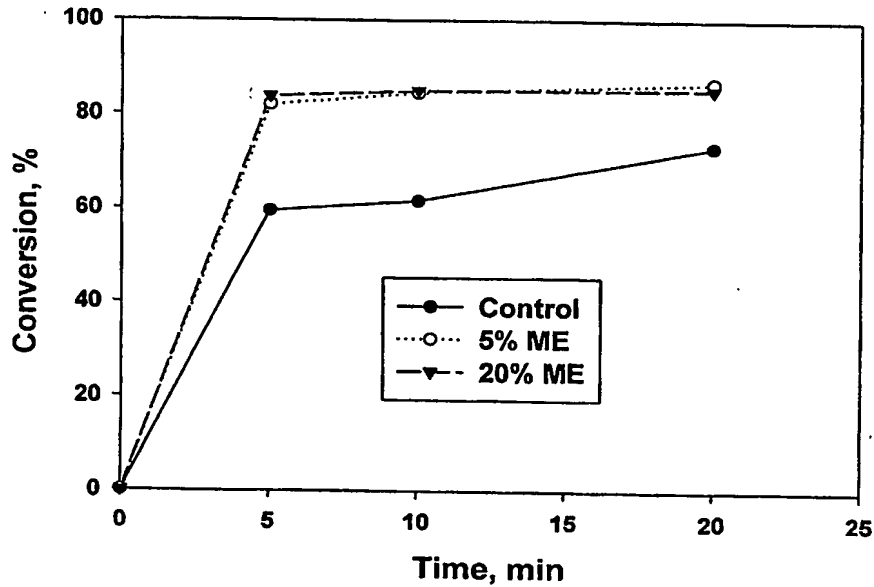


< 메탈에스테르 5%, 5분 >

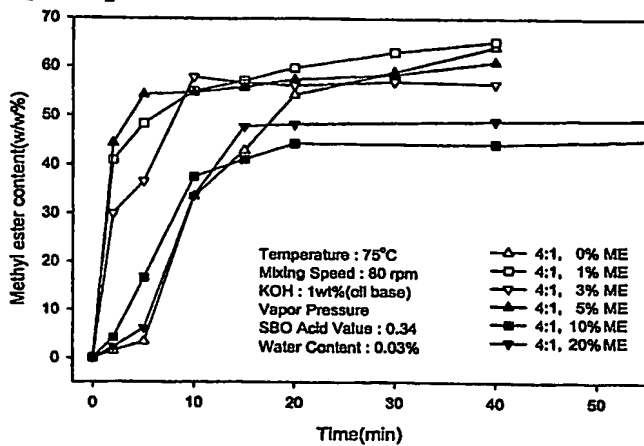
【도 4】



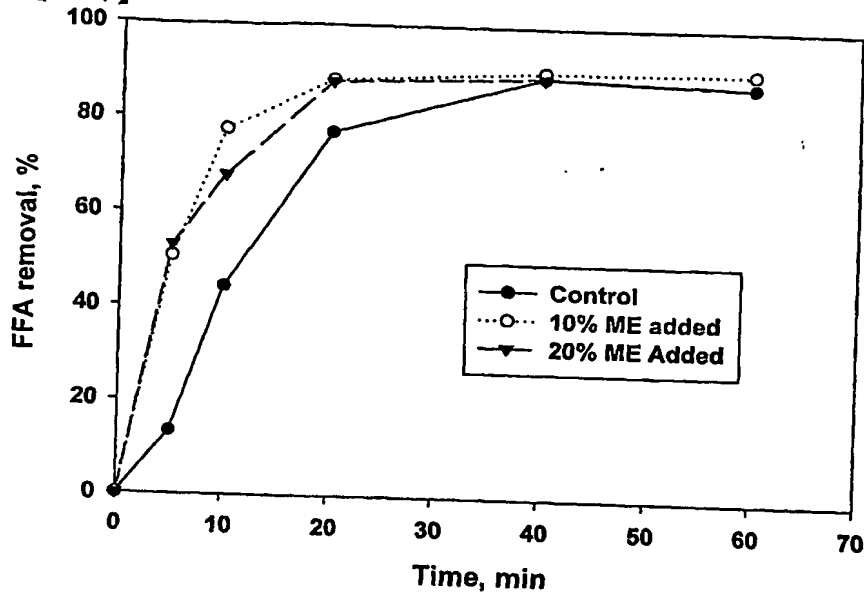
【도 5】



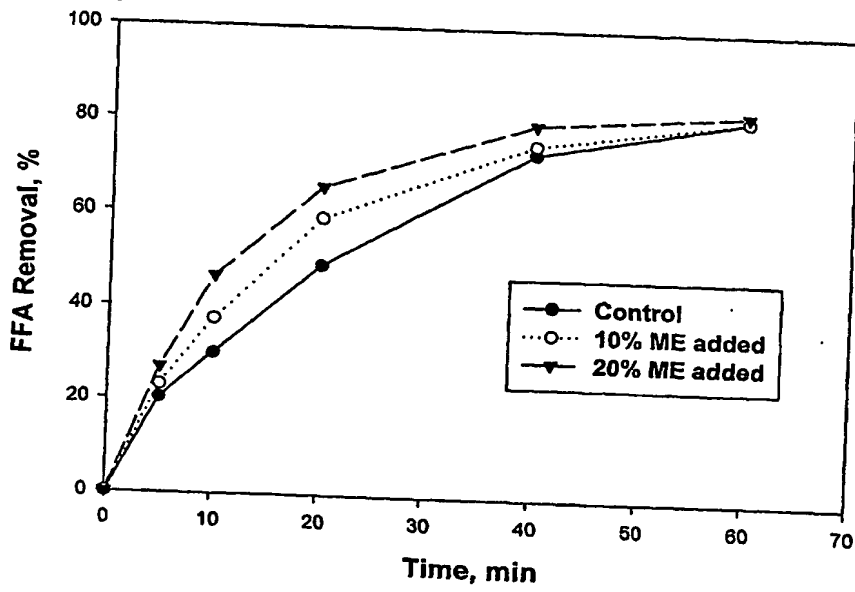
【도 6】



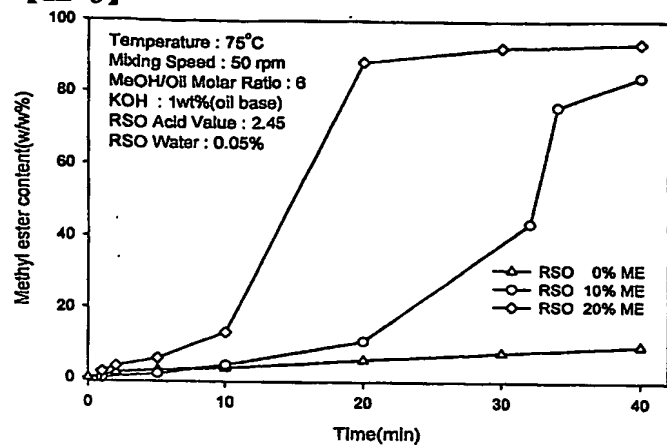
【도 7】



【도 8】



【도 9】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.